

PRODUCTION OF SAPONIFIED ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER

Patent number: JP6345811
Publication date: 1994-12-20
Inventor: KUSAYAMA SENJI; MATSUDA EIJI; OHASHI KOICHI
Applicant: TAOKA CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08F8/12; C08F210/02
- european: C08F8/12
Application number: JP19930166307 19930611
Priority number(s): JP19930166307 19930611

[Report a data error here](#)

Abstract of JP6345811

PURPOSE: To produce a saponified substance, capable of preventing coloring, remarkably improved in whiteness and having a high saponification ratio by saponifying EVA with an alkali in the coexistence of cyanic acid esters and water. **CONSTITUTION:** A saponified ethylene-vinyl acetate copolymer is produced by saponifying ethylene-vinyl acetate copolymer in the presence of an alkaline catalyst in an organic solvent. In the process, the saponification is carried out in the coexistence of cyanic acid esters and water. The alkaline catalyst and water are respectively blended in an amount of 0.01-10wt.% based on the copolymer. The solvent is a lower alcohol and blended in an amount of 0.05-10wt.% based on the copolymer. This copolymer has 10-50wt.% content of the vinyl acetate. Potassium hydroxide, etc., are used as the alkaline catalyst and methanol, isopropanol, etc., are used as the lower alcohol.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345811

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 8/12
210/02

識別記号

M G F
M J K

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-166307

(22)出願日 平成5年(1993)6月11日

(71)出願人 000216243

田岡化学工業株式会社

大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

(72)発明者 草山健治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡

化学工業株式会社内

(72)発明者 松田英治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡

化学工業株式会社内

(72)発明者 大橋基一

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡

化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法

(57)【要約】

【目的】 エチレンー酢酸ビニル共重合体(以下 EVAと略称する)のアルカリケン化方法の改良に関し、特に白度の改善されたエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法に関する。

【構成】 エチレンー酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行なうことを特徴とするエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【効果】 本発明の方法によれば、従来公知の方法に比べクロム化配位が低本発明によれば、白度の優れたEVAのケン化物を工業的に有利に製造することができる。特に相当過酷な反応条件下の高ケン化物にも着色は認められず、その白度も抜群のエチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項2】アルカリ触媒を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して1～30重量%の範囲で用いる請求項1に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項3】シアン酢酸エステル類を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.01～10重量%の範囲で共存させる請求項1～請求項2のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項4】水を、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.01～10重量%の範囲で共存させる請求項1～請求項3のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項5】有機溶媒が、低級アルコール類である請求項1～請求項4のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項6】有機溶媒の使用量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して0.5～10重量倍である請求項1～請求項5のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【請求項7】エチレン-酢酸ビニル共重合体が、酢酸ビニル含有量が10～50重量%である請求項1～請求項6のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと略称する）のアルカリケン化方法の改良に関し、特に白度の改善されたエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にEVAのケン化物の製造方法としてはEVAをベンゼンやトルエン等に溶解してアルカリ触媒によってケン化させるいわゆる均一ケン化法と、EVAのペレットまたは粉末を低級アルコール等に分散させてケン化する不均一ケン化法とがある。しかしながら両社共に工業的に有利な条件下で製造しようすると、反応生成物は赤褐色～黄褐色に着色し、商品価値を著しく低下させる。このため、従来より種々の方法が提案されている。例えば、紫外線を照射する方法（特公昭51-35505号）、塩素系酸化剤や塩素を添加する方法（特開昭51-68693号、特開昭51-49293号）や、有機酸を添加する方法（特公昭46-37664号）或いはケン化時にシアン酢酸エステル類を添加する方法（特公昭54-15796号）等が知られている。

2

が、前者はコストが高く、また製造装置の腐食といった問題があり工業的に不利であり、後者においては、白度の改善効果が不充分な場合があり、これの改善が要望されていた。特に不均一ケン化法において、例えば酢酸ビニル含有量10～50重量%のEVAにおいて、高ケン化度のケン化物を得る場合に、赤褐色乃至橙色に着色する場合がある等の問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、不均一ケン化法によってEVAのケン化物を工業的に有利に製造できる着色防止の方策について鋭意検討を進めた結果、特定の添加剤及び水と併用することにより改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体を、有機溶媒中、アルカリ触媒の存在下ケン化してエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を製造する方法において、シアン酢酸エステル類及び水の共存下に行うことを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法である。

【0005】以下、本発明の方法について詳しく説明する。本発明に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）は高圧法、溶液法など、従来公知の方法によって製造されたものが用いられる。本発明に好ましく用いられるEVAは、酢酸ビニル含有量が10～50重量%、更に好ましくは20重量%～42重量%のEVAである。一般にEVAのケン化物の製造方法としてはEVAをベンゼンやトルエン等に溶解してアルカリ触媒によってケン化させるいわゆる均一ケン化法と、EVAのペレットまたは粉末を低級アルコール等に分散させてケン化する不均一ケン化法とがある。本発明は、ペレットまたは粉末を低級アルコール等に分散させてケン化する不均一ケン化法に好ましく適用される。ここで用いられる低級アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール、n-ブタノールなどの低級アルコール類の単独又は混合物が特に好ましく用いられる。該低級アルコール類の使用量は、通常EVAに対して0.5～10重量倍、好ましくは1～5重量倍である。

【0006】本発明に用いられるアルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土金属の水酸化物、ナトリウムメトオキサイド、カリウムメトオキサイド、ナトリウムエトオキサイド、カリウムエトオキサイドなどのアルコラートがあげられ、これらは単独で又は二種以上混合して用いることができる。該アルカリ触媒の使用量は、通常EVAに対して1～30重量%、好ましくは3～20重量%である。これらのアルカリ触媒は、好ましくは10～40%の低級アルコール溶液の形で使用される。また、該アルカリ剤として、アルカリ金属の水酸化

3

物と前記アルコラートを併用することもできる。

【0007】本発明に用いられるシアン酢酸エステルとしては、具体的にはシアン酢酸メチルエステル、シアン酢酸エチルエステル、シアン酢酸プロピルエステル、シアン酢酸ブチルエステル、シアン酢酸フェニルエステル等であり、特に経済的な見地から、シアノ酢酸メチルエステル、シアノ酢酸エチルエステルが好ましく用いられる。これらシアン酢酸エステルの類の添加量はケン化すべきEVAに対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%、更に好ましくは0.3~4重量%である。

【0008】本発明においてシアン酢酸エステルと併用する水の量は、EVAに対し0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%である。水の量が少な過ぎると、着色防止の効果が少なくなる。本発明の具体的な実施態様の一例を示すと、まず、酢酸ビニル含量10~50重量%のEVAのペレットを、例えばメタノール790を加えて混合する。次に攪拌下に水及びシアン酢酸エステル類を加え、次いでアルカリ触媒、例えばナトリウムメチラートのメタノール溶液加え、通常、温度20~100℃、1~数時間反応させることによってケン化反応が終了する。

【0009】ケン化物の取り出しへは、通常ケン化物を濾別し、メタノール等のアルコールで洗浄し、乾燥することによって行われる。なお、本発明の効果はケン化反応を不均一ケン化に限ることなく、均一ケン化法においても着色防止の効果は認められる。本発明の方法は、特に比較的高いケン化率のEVAのケン化物の製造に優れた

効果を発現する。

【0010】

【発明の効果】本発明によれば、白度の優れたEVAのケン化物を工業的に有利に製造することができる。特に相当過酷な反応条件下の高ケン化物にも着色は認められず、その白度も抜群のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物が得られる。

【0011】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれ10に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、冷却管、温度計を付した2リットルのフラスコに酢酸ビニル含量41重量%のEVAペレット700g、メタノール790gを仕込み攪拌下に水3gとシアン酢酸メチル10gを滴下した後、10分攪拌しナトリウムメチラートの28%メタノール溶液100gを滴下し50℃で1時間、60℃で8時間反応した。室温まで冷却した後エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を濾別し、1000gの水で1回洗浄した後、70℃で20時間乾燥し、ケン化率96%で、無色透明のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。

【0012】実施例2~7

実施例1と同様にして、表-1に記載の通り、水、シアン酢酸エステル類及びアルカリ剤の量を変えた場合の結果を、実施例1とともに表-1に実施例1~7として記載した。

【0013】

【表-1】

5

6

表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
EVAの量 (g)	700	700	700	700	700	700	700
EVA中の酢酸ビニル含有量(重量%)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
メタノールの量 (g)	790	790	790	790	790	790	790
水の量 (g)	3	1	3	1	1	1	1
シアノ酢酸メチル (g)	10	10	15	15	3	5	10
ナトリウムメチラート (2.8%メタノール溶液) (g)	100	100	100	100	100	100	100
反応 温 度 (°C)	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60
条件 時 間 (分)	540	540	540	540	540	600	600
洗浄 水 (g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ケン化率 (%)	9.6	9.4	9.6	9.4	9.4	9.6	9.7
外観及び色相	透明						

【0014】実施例8

攪拌機、冷却管、温度計を付した2リットルのフラスコに酢酸ビニル含量28重量%のEVAペレット700gと、メタノール930gを仕込み攪拌下に水0.3gとシアノ酢酸メチル15gを滴下した後、10分攪拌しナトリウムメチラートの28%メタノール溶液135gを滴下し50°Cで1時間、60°Cで8時間反応した。室温まで冷却した後エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を濾別し1000gの水で1回洗浄した後、70°Cで20時間乾燥し、ケン化率9.6%の白度の高いエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。

【0015】実施例9~11

実施例8と同様にして、表-2に記載の通り、水、シアノ酢酸エステル類及びアルカリ剤の量を変えた場合の結果を、実施例8とともに表-2に実施例8~11として記載した。

【0016】比較例1~3

40 実施例1と同様にして、表-2の比較例に記載の水又はシアノ酢酸エステル類の何れか又は双方を添加しない場合について実施し、その結果を表-2に比較例1~3として記載した。

【0017】

【表-2】

表-2

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
EVAO量(g)	700	700	700	700	700	700	700
EVA中の酢酸ビニル含有量(重量%)	28	28	28	28	41	41	41
メタノールの量(g)	930	930	930	930	790	790	790
水の量(g)	0.3	1	2	3	3	—	—
ジアン酢酸メチル(g)	15	15	15	15	—	10	—
ナトリウムメチラート(2%メタノール溶液)({28}g)	135	135	135	135	100	100	100
反応温度(°C)	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60	50~60
条件時間(分)	540	540	540	540	540	540	540
洗浄水(g)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ケン化率(%)	96	95	96	97	94	96	95
外観及び色相	淡黄色 透明	淡黄色 透明	無色 透明	無色 透明	赤褐色 透明	赤褐色 透明	赤褐色 透明